

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-287922

(43)Date of publication of application : 18.12.1986

(51)Int.Cl.

C08G 63/08
C08G 63/60

(21)Application number : 60-130274

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1985

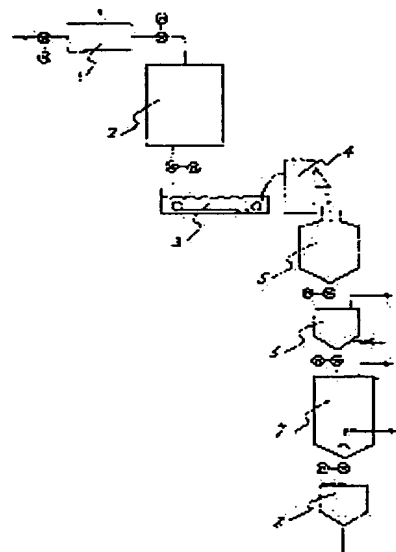
(72)Inventor : KOBAYASHI TAKUMA
KITAGAWA HIRONOBU
KANESHIGE KENJI
MAKIMURA OSAMU

(54) PRODUCTION OF ELASTIC POLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an elastic polyester of a good hue economically and continuously, by continuously feeding a molten crystalline aromatic polyester and a lactone to a reaction tank, addition-polymerizing the monomer and polymerizing the obtained addition-polymer in a solid state.

CONSTITUTION: A molten crystalline aromatic polyester (A) comprising ester bonds and, optionally, ether bonds, having at least one aromatic group as a principal repeating unit and an OH group on a molecular end, and a lactone (B) are fed to a mixer 1 at a weight ratio of 98W20/2W80 and mixed with each other, and the mixture is continuously fed to an addition polymerization tank 2 to effect addition polymerization. The polymer is passed through a cooling tank 3 and a pelletizer 4 to form into chips. These chips are stored, if necessary, in a chip hopper 5, dried in a predryer 6 to which a gas of 80W190° C is supplied through a bottom inlet to a moisture content $\leq 0.01\text{wt}\%$, fed to a solid-state polymerization tank 7 to effect solid-state polymerization in a gas of 170W215° C supplied through a bottom inlet, and discharged into a storage hopper 8.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-23290

⑤ Int. Cl. 5

C 08 G 63/91
63/08
63/60
63/80

識別記号

NLL
NLX
NPS
NML

庁内整理番号

7211-4J
7211-4J
7211-4J
7211-4J

⑭⑮公告 平成5年(1993)4月2日

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 弾性ポリエステル製造法

⑰特 願 昭60-130274

⑱公 開 昭61-287922

⑲出 願 昭60(1985)6月14日

⑳昭61(1986)12月18日

㉑発明者 小林 琢磨 滋賀県大津市日吉台4丁目8番9号

㉒発明者 北川 広信 滋賀県滋賀郡志賀町高城426-29

㉓発明者 兼重 憲嗣 大阪府枚方市楠葉並木1丁目27番8号

㉔発明者 牧村 修 岐阜県大垣市美和町1812番地の5

㉕出願人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

審査官 鐘尾 みや子

㉖参考文献 特公 昭48-4116(JP, B1) 特公 昭57-30531(JP, B2)

1

⑤ 特許請求の範囲

1 結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルを製造する方法において、熔融した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合した後、固相の状態で重合することを特徴とする弾性ポリエステルの製造法。

2 反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステを、該ポリエステルの製造における重合反応後、直接熔融状態で供給することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の弾性ポリエステルの製造法。

3 反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステを、該ポリエステルの製造における重合反応後、チップに成形した後熔融して供給することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の弾性ポリエステルの製造法。

4 反応槽へ供給する結晶性芳香族ポリエステとラクトン類を、結晶性芳香族ポリエステルチップにラクトン類を添加した後、前記チップを熔融して供給することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の弾性ポリエステルの製造法。

5 反応槽へ結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を供給する前に、予め熔融した結晶性芳香族

2

ポリエステルとラクトン類を混合しておくことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の弾性ポリエステルの製造法。

発明の詳細な説明

5 (産業上の利用分野)

本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を主成分とし、結晶性芳香族ポリエステがハードセグメントを、ポリラクトンがソフトセグメントを構成している弾性ポリエステを連続的に製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは、色調の優れた弾性ポリエステを経済的に連続的に製造する方法に関するものである。

(従来技術)

繊維や成形材料、フィルムに用いられる弾性ポリエステルは、従来より結晶性ポリエステルチップとラクトン類を回分式で加熱溶解して反応させることによつて製造されており、特公昭48-4116号公報、特公昭52-49037号公報などにより知られている。

20 (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前記回分式方法では、色調の安定なポリマーが得られにくいという欠点があり、また未反応ラクトン類の除去が困難で、得られたポリマーの臭いの原因となつていた。さらに、経済

性の面からも回分式方法では種々の点で不利であった。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明者らは、前記欠点を解決すべく、また、最も有利なプロセスおよび運転条件について、かつ得られたポリマー中のカルボキシル末端基含有量を減らして、優れた色調を得るべく、鋭意研究検討した結果、遂に本発明を完成するに到った。すなわち本発明は結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを反応させて弾性ポリエステルを製造する方法において、溶解した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類を連続的に反応槽に供給して付加重合した後、固相の状態で重合することを特徴とする弾性ポリエステルの製造法である。

本発明において結晶性芳香族ポリエステルとは、主としてエステル結合又はエステル結合とエーテル結合とからなる重合体であつて、少なくとも1種の芳香族基を主たる繰返し単位に有し、分子末端に水酸基を有するものである。成形用材料としては分子量5000以上のものが好ましいが、コーティング剤の場合には分子量5000以下でもよい。好適な具体例を挙げると(主として)ポリテトラメチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレートなどのホモポリエステル、主としてテトラメチレンテレフタレート単位又は、エチレンテレフタレート単位からなり、他にテトラメチレンイソフタレート単位、エチレンイソフタレート単位、テトラメチレンアジペート単位、テトラメチレンセバケート単位、エチレンセバケート単位、1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート単位、テトラメチレン-P-オキシベンゾエート単位、エチレン-P-オキシベンゾエート単位などの共重合成成分との共重合ポリエステル又は共重合ポリエステルエーテルなどである。

また、ラクトンとしては、ε-カプロラクトンが最も好ましいがエナントラクトン、カプリロラクトンなどでも差支えない。これらのラクトン類は2種類以上同時に使用することもできる。

上記した結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類との組成比は、得られるポリマーの弾性特性からみて芳香族ポリエステル/ラクトンの比が98/

2~20/80(重量比)で、とくに好ましくは96/4~30/70である。

本発明の弾性ポリエステルを得るには無触媒でもよいし触媒を用いてもよい。触媒としては一般にラクトン類の重合に使用されるものがすべて使用でき、特に好適なものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属、その有機金属化合物、有機酸塩、アルコキシド等である。特に好ましいものとしては、有機錫有機アルミニウム、有機チタン化合物で、例えばジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどである。これらの触媒は2種以上併用してもよい。

これらの触媒は一般に芳香族ポリエステルの重合触媒としても使われるものであるが、その添加方法は芳香族ポリエステルの重合の際に同時に加える方法、一部を芳香族ポリエステルの重合の際に加え、残りをラクトンの重合の際に加える方法がある。上記触媒の使用量は、芳香族ポリエステルとラクトンの合計量に対して0~0.2重量%、特に0.001~0.1重量%が好ましい。反応温度は、芳香族ポリエステルとラクトンとの混合物が均一に溶解する温度以上の温度でかつ生成した弾性ポリエステルの融点以上の温度とする。

結晶性芳香族ポリエステルとラクトン類とを付加重合槽へ供給する方法としては、(1)結晶性芳香族ポリエステルの製造における重合反応後、直接溶解状態で連続して供給する方法、(2)結晶性芳香族ポリエステルの製造における重合反応後、一旦チップに成形した後、溶解して連続的に供給する方法、(3)結晶性芳香族ポリエステルチップにラクトン類を添加した後、溶解して両者を連続的に供給する方法、(4)予め溶解した結晶性ポリエステルとラクトン類とを混合した後、両者を連続的に供給する方法などを採用することができる。

なお前記付加重合で得られる弾性ポリエステル

5

の分子量は、原料の結晶性芳香族ポリエステル
の分子量に限界がある限り、さらに高分子量
のものを得ることが困難であるので、本発明
では、前記付加重合で得られた反応混合物を、
さらに固相の状態で重合することを特徴とし
ている。具体的には、前記付加重合で得られ
た弾性ポリエステルをチップに成形して乾燥
し、連続的または回分的に固相重合槽に170
~215℃に加熱された気体中で固相重合され
る。

次に本発明方法の一実施態様例を図面を用
いて説明する。

第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフ
ローシートである。

まず溶融した芳香族ポリエステルはギアポン
プ等の定量供給装置で混合器1に供給され、一
方、あらかじめ加熱したラクトンも定量的に混
合器1に供給される。なお混合器1はポリエス
テルとラクトンが固化しない温度に保温され
ている。次に混合器1より排出された混合物は
付加重合槽2に連続的に供給される。付加重
合槽2において混合物は所定時間付加重合さ
れた後、冷却槽3、ペレタイザー4を経てチ
ップに成形される。得られたチップはチップ
ホッパー5に貯蔵され、あるいは貯蔵されず
に直接予熱乾燥槽6に供給される。予熱乾燥
槽6は下部送入口から80℃~190℃に加熱
された気体を送入し、供給される弾性ポリ
エステルチップを水分含有量0.01重量%以
下となるまで乾燥する。次に乾燥されたチ
ップは固相重合槽7へ、連続的あるいは回分
的に供給される。固相重合槽7に充填され
た弾性ポリエステルチップは槽下部に設け
られた送入口から供給される170~215℃
に加熱された気体中で固相重合された後、貯
蔵ホッパー8に排出される。

本発明方法を実施する際の条件としては限
定はされないが、供給されるラクトンはその
ままかあるいは予め約100~230℃、特に150
~210℃に加熱しておいた方が好ましい。次
に溶融された結晶性芳香族ポリエステルと
ラクトン類との付加重合反応は常圧または加
圧下、温度210~260℃、好ましくは215
~245℃で平均滞留時間30分~6時間、好
ましくは1~3時間である。さらに固相重
合する際240℃以下好ましくは170~215℃
の温度で平均30分~10時間、好ましくは1
~6時間滞留させることが好ましい。

6

なお、酸化防止剤などの添加剤は、付加重
合反応前、芳香族ポリエステルとラクトンと
を混合するときに配合しておいてもよい。

(実施例)

以下に実施例および参考例により本発明を
具体的に説明するが、本発明はこれらでも
限定されるものではない。

なお、実施例において、還元比粘度、末端
カルボキシル基量は以下の要領に従って測
定した。

(1) 還元比粘度

次の条件下にて測定

溶媒：フェノール/テトラクロロエタン

重量比 6/4

濃度：50mg/25ml

温度：30℃

(2) 末端カルボキシル基量

容器にポリエステル弾性体100mgおよびベン
ジルアルコール10mlをとり、攪拌しながら
200℃にて溶解した。溶解時間を2分、4分、
6分とし、各々溶解後水冷し、クロロホルム
10mlで希釈した。該溶液を指示薬としてフェ
ノールフタレンを用いて0.1規定の苛性ソー
ダーベンジルアルコール溶液で滴定すること
により、各溶解時間におけるカルボキシル基
量を得た。これらの値から溶解時間0分の外
挿値を求め、末端カルボキシル基量とした。

(3) 色調

日本電色工業KK製色差計で測定した。

実施例 1

溶融したポリテトラメチレンテレフタレート
チップ（還元比粘度1.130）57部、ε-カプロ
ラクトン43部、アイオノックス330、0.2部
の割合で連続的に付加重合槽に供給し、230
℃で平均2時間滞留させて付加重合反応した。
得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.330
であつた。次いでチップに成形し、該チップ
を予備乾燥槽に供給し、130℃の加熱空気
で2時間乾燥した後、固相重合槽へ供給して、
200℃窒素気流下で4時間固相重合を行な
つた。固相重合後の弾性ポリエステルチップ
の還元比粘度は1.690になつた。

実施例 2

溶融したポリテトラメチレンテレフタレート
57部、ε-カプロラクトン43部およびアイ
オノックス330 0.2部の割合で連続的に付
加重合槽に供給

7

8

表 ー 1

	還元比 粘度	末端カルボ キシル基	カラーL/b 値
実施例 1	1.690	40.4	78.0/9.8
// 2	1.417	44.3	76.8/10.9
// 3	1.345	59.8	78.0/10.2
比較例 1	1.322	63.3	72.8/16.5

し230℃で実施例1と同様に反応させて弾性ポリエステルを得た。得られたポリマーの還元比粘度1.330であった。次いで実施例1と同様にして予備乾燥後、180℃で4時間固相重合を行なった。得られた弾性ポリエステルの還元比粘度は1.417 5
であった。

実施例 3

熔融したポリテトラメチレンテレフタレート70部、ε-カプロラクトン30部およびアイオノックス3300.2部の割合で連続的に直接付加重合槽に供給し、230℃で平均滞留時間120分間付加重合反応した。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.174であった。次いで実施例1と同様にしてチップを予備乾燥槽に供給し、130℃で2時間予備乾燥後、200℃窒素気流下、4時間固相重合を行 15
なした。固相重合後の弾性ポリエステルチップの還元比粘度は1.345であった。

比較例 1

攪拌機を備えた回分式の付加重合槽にポリテトラメチレンテレフタレートチップ（還元比粘度 20
1.130）70部、ε-カプロラクトン30部およびアイオノックス330 0.2部を仕込み、窒素ガスで十分にバージ後、攪拌しながら230℃まで昇温し、230℃で120分間溶解反応させた。得られた弾性ポリエステルは還元比粘度1.160であった。次いで 25
チップに成形し、該チップを130℃の加熱空気中で2時間乾燥後、固相重合槽で200℃の窒素気流下で4時間固相重合を行なった。固相重合後の弾性ポリエステルの還元比粘度は1.322であった。

参考例 1

実施例1～3および比較例1～2で得られた弾性ポリエステルチップの末端カルボキシル基量および色調を測定した。その結果を表ー1に示す。

表ー1より明かなように、本発明方法によつて得られた弾性ポリエステルは、還元比粘度が高く、末端カルボキシル基量が60以下であり、色調もL値75以上、b値11以下となり、回分式方法に 15
比べ、非常に優れていることが判る。

（発明の効果）

以上かかる構成よりなる本発明方法を採用することにより、装置運転操作が格段に容易となり、付加重合時間や重縮合時間が短縮し、しかも色調 20
が良好でモノマー臭のない優れた弾性ポリエステルを得ることができる。また、得られた弾性ポリエステルは、優れたゴム弾性を有し、柔軟性、耐光性、耐熱性が優秀なため耐衝撃性成形物や繊維として、又他の樹脂と混合してインパクト改良 25
剤、可塑剤等として、有用である。さらに各種添加剤、たとえば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、顔料、離型剤などを配合することによつてその用途をさらに広げることができる。

図面の簡単な説明

30 第1図は本発明方法の一実施態様例を示すフローシートである。

第1図中1は混合器、2は付加重合槽、7は固相重合槽を示す。

第1図

